Über

Magnesium-Alkyle.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde in den Naturwissenschaften

vorgelegt

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

August Gerngross

aus Frankfurt a/M.

Tübingen 1895

Verlag von Franz Fues

Über

Magnesium-Alkyle.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde in den Naturwissenschaften

vorgelegt

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

August Gerngross

aus Frankfurt a/M.

Tübingen 1895

Verlag von Franz Fues

Von der Fakultät angenommen am 28. Januar 1895.

Druck von W. Armbruster & O. Riecker, Tübingen.

Meiner

lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0018

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium zu Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Lothar v. Meyer und Herrn Professor Dr. K. Seubert für die vielseitige Anregung, welche dieselben mir jederzeit zu Teil werden liessen, innigst zu danken; zu ganz besonderem Danke jedoch bin ich Herrn Professor Dr. Lothar v. Meyer verpflichtet für das mir stets bewiesene wohlwollende Entgegenkommen und für die mir bei vorliegenden Untersuchungen gütigst gewährte Unterstützung.

Einleitung.

Organische Magnesiumverbindungen sind zuverlässig erst seit 1890 bekannt. Wenn auch schon von früher her einige Angaben gemacht wurden, so sind dieselben doch in Folge ihrer Ungenauigkeit vollständig belanglos. Sie beschränken sich auf eine Erwähnung der Existenzfähigkeit der Magnesiumverbindungen von Hallwachs und A. Schafarik[1]) und ferner auf eine später wiederlegte Angabe von A. Cahours[2]), welcher behauptete, dass die Magnesiumverbindungen selbstentzündliche Flüssigkeiten seien.

Die eingehenden Untersuchungen über Magnesiumalkyle sind von den Schülern des hiesigen Laboratoriums Löhr[3]), Fleck[4]) und Waga[5]) ausgeführt worden. Löhr stellte zuerst die aliphatischen Magnesiumverbindungen durch Erhitzen der betreffenden Quecksilberverbindung mit metallischem Magnesium im luftleeren Rohre dar. Auf demselben Wege gelangte Fleck zu der interessanten Phenylverbindung des Magnesiums. Die so dargestellten Körper bilden graugelbe, voluminöse, amorphe, nicht schmelzbare Substanzen, welche der Luft aus-

1) Annalen 109, 206.
2) Annalen 114, 240.
3) Inauguraldissertation, Tübingen 1889, Annalen 261, 72.
4) Inauguraldissertation, Tübingen 1892, Annalen 276, 129.
5) Inauguraldissertation, Tübingen 1894.

gesetzt selbstentzündlich sind und durch Wasser heftig zersetzt werden.

Fleck hat ausserdem verschiedene Amalgame auf Jodalkyle einwirken lassen. Die Versuche ergaben, dass diese Magnesiumamalgame zur Darstellung der betreffenden Verbindungen nicht geeignet sind. Auch Reaktionen auf die Magnesiumverbindungen sind sowohl von Fleck, als auch namentlich von Waga ausgeführt worden. Nach Fleck entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Magnesiumdimethyl das Trimethylcarbinol; Benzalchlorid und Magnesiumdiphenyl erzeugen Triphenylmethan; Phosphortrichlorid giebt Diphenylphosphorchlorür.

Waga stellte fest, dass aus eben diesem Magnesiumdiphenyl durch Benzoylchlorid-Benzophenon, durch Chloroform-Triphenylmethan, durch Benzolsulfochlorid-Sulfobenzid entsteht. Zinntetrachlorid bildet Zinnphenylhydroxylchlorid; Arsentrichlorid-Monophenylarsenchlorür.

Auch versuchte Waga mittelst des Magnesiumdiphenyls durch Einwirkung auf Tetrachlorkohlenstoff oder auf Benzotrichlorid, zu dem bis dahin unbekannten Tetraphenylmethan zu gelangen. Die Versuche ergaben jedoch negative Resultate.

Die vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung der Arbeiten von Fleck und Waga und wurde in der Absicht ausgeführt, die Eigenschaften des Magnesiumdiphenyls weiter zu studieren, womöglich mit demselben zu neuen oder schwer zu erreichenden Körpern zu gelangen und vor Allem die homologen aromatischen Magnesiumalkyle darzustellen.

Darstellung des Magnesiumdiphenyls.

Magnesiumdiphenyl wurde nach den Waga'schen Vorschriften dargestellt: 10—20 gr Quecksilberdiphenyl

wurden mit der berechneten Menge Magnesiumpulver und einigen Tropfen Essigäther im luftleeren Einschlussrohre mehrere Stunden auf 180—185° erhitzt. Waga giebt diese Temperatur als die zur Umsetzung günstigste an und konnte bei 185° nie eine Zersetzung unter Abscheidung von Kohle beobachten. Bei den von mir angestellten Versuchen hatte ich jedoch mehrmals Gelegenheit zu beobachten, dass der Inhalt der Röhren auch unterhalb dieser Temperatur, etwa bei 175° Umsetzung, häufig sogar teilweise oder vollständige Zerstörung erfuhr. Bei der Nachforschung nach dem Grunde dieser Zersetzungen, fand ich, dass der glatte Verlauf abhängig ist von der Quantität des zugesetzten Essigäthers. Zu hoher Essigätherzusatz beschleunigt sowohl die Reaktion, als auch namentlich die Zersetzung. Um die Umwandlung in der von Waga angegebenen Weise herbeizuführen, giebt man am besten auf 1 gr Quecksilberverbindung einen Tropfen Essigäther.

Waga vermutet, gestützt auf eine Untersuchung von Dreher und Otto[1]) über das Verhalten des Quecksilberdiphenyls bei höherer Temperatur, dass die Umsetzung desselben mit Magnesium nicht nach und nach stattfinde, sondern sich sofort, wenn einmal begonnen, ohne Verzug über die ganze Masse ausbreite; eine Annahme, die sich mir experimentell nicht vollständig bestätigt hat. Es gelang mir nämlich, den Verlauf der Reaktion von Anfang an bis zur Vollendung zu verfolgen. Die Umsetzung beginnt an irgend einem Punkte, indem sich ein warzenartiger Fleck bildet, von welchem sich alsdann die Reaktion langsam ausbreitet. Man kann ein solches Rohr, in welchem der Austausch soeben be-

1) 154, 97 Annalen.

gonnen hat, erkalten lassen und dann wieder auf 185° erwärmen, hierdurch wird eine weitere Portion der bei dieser Temperatur flüssigen Quecksilberverbindung in feste, pulverige Magnesiumverbindung übergeführt. Indem ich das Erkaltenlassen und Wiederanwärmen öfters wiederholte, gelang es mir, die ganze Masse der Quecksilberverbindung nach und nach zur Umsetzung zu bringen und so den Beweis zu führen, dass sich die Umsetzung zwar ziemlich schnell, doch keineswegs ganz plötzlich ausbreitet, sobald sie begonnen.

Die auf oben beschriebene Weise erhaltenen Präparate sehen fast rein weiss aus, nicht graugelb. Man reinigt sie, indem man die luftleere Röhre unter Benzol öffnet, die Magnesiumverbindung, behufs Befreiung von noch beigemengtem Quecksilberdiphenyl, welches bei späteren Reaktionen störend wirken würde, mit Benzol auskocht, das noch heisse Benzol durch einen Stickstoffstrom abdrückt und dann in Äther und Benzol zu gleichen Teilen löst.

Magnesiumdiphenyl und Chlorjod.

Interessant war die Frage, wie Monochlorjod auf Magnesiumdiphenyl wirken würde, ob nämlich, bei der wahrscheinlich überaus heftigen Reaktion Jodbenzol und Magnesiumchlorid gebildet würde, oder ob unter Jodabscheidung Diphenyl entstände.

In 7,5 gr in Lösung befindlichen Magnesiumdiphenyls wurde die berechnete Menge Chlorjod tropfenweise eingetragen.

Das Gefäss, in welchem die Reaktion ausgeführt wurde, befand sich in einer Kältemischung. Jeder Tropfen Chlorjod verursachte unter starker Temperaturerhöhung ein zischendes Geräusch. Nach Beendigung der Ein-

wirkung sah der Inhalt des Kölbchens schwach rötlich gefärbt aus und enthielt einen weissen flockigen Körper suspendiert. Dieser wurde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen; er erwies sich als reines Magnesiumchlorid. Das Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade von Äther und Benzol befreit und dann fraktioniert.

Bei 186—188° gingen ca 3 gr einer schwach gefärbten Flüssigkeit über. Sowohl der Siedepunkt als auch der charakteristische Geruch, liessen auf Jodbenzol schliessen. Zur weiteren Identificierung wurde das gebildete Produkt mit Silbernitrit in ein Rohr eingeschmolzen und während mehrerer Stunden auf 150° erhitzt.

Nach dieser Zeit hatten sich blassgelbe Kristalle ausgeschieden, welche in viel Wasser mit gelber Farbe löslich waren und alle Eigenschaften der Pikrinsäure zeigten (Reaktion von Geuther[1]). Magnesiumdiphenyl und Chlorjod wirken demnach gemäss folgender Gleichung:

$$Mg\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2\,ClJ = Mg\,Cl_2 + 2\,C_6H_5J.$$

Magnesiumdiphenyl und Quecksilberäthylchlorid.

Dieser Versuch wurde in der Hoffnung unternommen, so zu einer Quecksilberverbindung mit verschiedenen Radikalen zu gelangen. Die Reaktion hätte alsdann nach folgender Gleichung stattfinden müssen:

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + 2\,Hg\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix} = Mg\,Cl_2 + 2\,Hg\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Bei dieser Einwirkung trat eine äusserst gleichmässige Reaktion ein, welche von Zeit zu Zeit durch Er-

1) Annalen 245, 99.

wärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden musste. Es war ein Niederschlag entstanden, welcher abfiltriert wurde und sich als reines Magnesiumchlorid erwies.

Das Filtrat wurde wiederholt mit Wasser geschüttelt und dann auf dem Wasserbade eingeengt. Es blieb hierbei eine ölige Flüssigkeit zurück, welche einen nicht zu verkennenden Geruch nach Quecksilberäthyl hatte und nach einiger Zeit Kristalle ausschied. Diese Letzteren wurden abfiltriert und mit Ligroin, in welchem sie unlöslich waren, ausgewaschen.

Sie besassen den Schmelzpunkt 120° und zerfielen mit rauchender Salpetersäure in Nitrobenzol und Quecksilbernitrat, waren also zweifelsohne Quecksilberdiphenyl. Die Flüssigkeit konnte in Folge ihrer geringen Menge nicht fraktioniert werden. Eine Siedepunktsbestimmung ergab den ungefähren S.P. 150°.

Ich löste die Flüssigkeit in absolutem Alkohol und kochte mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung, wobei sich ein voluminöser Niederschlag bildete, welcher alle Eigenschaften des angewandten Quecksilberäthylchlorids hatte. Die Flüssigkeit war demzufolge Quecksilberäthyl. Magnesiumdiphenyl und Quecksilberäthylchlorid wirken demnach wie folgt:

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + 2\,Hg\,(C_2H_5)\,Cl = Mg\,Cl_2 + Hg\,(C_6H_5)_2 + Hg\,(C_2H_5)_2$$

Magnesiumdiphenyl und Schwefel.

Fleck sowohl wie Waga haben gefunden, dass Sauerstoff bei langsamer Einwirkung an das Magnesiumdiphenyl angelagert werde, unter Bildung von Phenolaten nach der Formel:

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + O_2 = Mg\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

Zu untersuchen, ob sich Schwefel analog wie Sauerstoff verhalten würde und so ein bis jetzt nicht dargestellter Körper das Magnesiumthiophenolat entstände, war der Zweck der versuchten Reaktion.

7,5 gr gereinigtes und gelöstes Magnesiumdiphenyl wurden mit der berechneten Menge Schwefel in Wechselwirkung gebracht. Da die Reaktion, wie eine herausgenommene Probe bewies, noch nicht zu Ende geführt war, wurde solange als noch eine Umsetzung warnehmbar war, Schwefel zugesetzt. Letzterer hatte sich gelöst und an seine Stelle war ein graugelber Niederschlag getreten. Derselbe wurde abgesaugt und als Magnesiumsulfid erkannt. Das Filtrat wurde wie gewöhnlich von Äther und Benzol befreit, wobei eine ölige braungelbe Masse zurückblieb, welche nach längerem Stehen kristallinisch erstarrte und einen schwach lauchartigen Geruch besass. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert und so in Form von bei 58—59° schmelzenden in allen Lösungsmitteln äusserst leichtlöslichen Nadeln erhalten. Da nach den soeben angeführten Eigenschaften kaum etwas Anderes vorliegen konnte, als Phenyldisulfid, so wurde die Kristallmasse mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei sich Benzolsulfosäure bildete, welche durch ihr in Alkohol schwer lösliches Bariumsalz als solche erkannt wurde.

In der That hatte sich hier also Phenyldisulfid gebildet. Das erwartete Magnesiumthiophenolat war nicht nachzuweisen; doch wäre es möglich, dass dasselbe hier entstanden war, aber nur intermediär und in statu nascendi durch weiteren Schwefelzusatz zu Magnesiumsulfid und Phenyldisulfid verseift wurde.

Die Untersuchungsformel würde hiernach lauten:

$$Mg(C_6H_5)_2 + S_2 = Mg\begin{matrix}SC_6H_5\\SC_6H_5\end{matrix}$$

$$Mg\begin{matrix}SC_6H_5\\SC_6H_5\end{matrix} + S = Mg\,S + \begin{matrix}SC_6H_5\\SC_6H_5\end{matrix}$$

Magnesiumdiphenyl und Chlorpikrin.

Der Theorie nach war zu erwarten, dass bei dieser Wechselwirkung das bis dahin unbekannte Mononitrotriphenylmethan entstände. Die Reaktion hätte alsdann nach folgender Gleichung vor sich gehen müssen:

$$3Mg\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2\,CCl_3NO_2 = Mg\,Cl_2 + 2\,C(C_6H_5)_3NO_2.$$

Trotz aller Vorsichtsmassregeln trat hier eine äusserst heftige Reaktion unter beträchtlicher Temperaturerhöhung ein. Ein entstandener Niederschlag bestand aus Magnesiumchlorid. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und hinterliess eine zähe, schwarze, harzige Masse, in welcher überhaupt kein Stickstoff mehr zu finden war. Nur mit äusserster Mühe gelang es, aus diesem Rückstand geringe Mengen Triphenylmethans zu isolieren.

Magnesiumdiphenyl und Chloroxyd.

Es war die Möglichkeit vorhanden, dass Chloroxyd (Unterchlorigsäureanhydrid) und Magnesiumdiphenyl den so äusserst schwer erreichbaren Phenyläther bilden würden.

Die Umsetzung geschähe alsdann nach folgender Gleichung:

$$Mg(C_6H_5)_2 + Cl_2O = Mg\,Cl_2 + (C_6H_5)_2O.$$

Auch dieser Versuch hatte nicht den gewünschten Erfolg. Nicht eine Spur Phenyläthers war gebildet

worden. Der Sauerstoff hatte sich anscheinend an der Reaktion gar nicht beteiligt. Eine geringe Menge Chlorbenzol war das einzige nachweisbare Produkt der Reaktion.

Nachdem die sämtlichen mit Magnesiumdiphenyl ausgeführten Versuche ergeben hatten, dass auch nicht eine einzige Umsetzung quantitativ vor sich gegangen, dass die Endprodukte der Reaktionen immer eine grosse Menge schmieriger nicht zu trennender Stoffe enthielten und neue Körper unter Zuhilfenahme der Magnesiumverbindung nicht erhalten werden konnten, wurde versucht, ob etwa eine äusserst niedrige Temperatur die eben geschilderten Misstände bessere oder ganz beseitige. Leider waren die Versuche auch nach dieser Richtung hin erfolglos.

Magnesiumdiphenyl und Benzalchlorid bei —70° C.

In der von Fleck angegebenen Weise wurden 7,5 gr Magnesiumdiphenyl mit Benzalchlorid in Wechselwirkung gebracht; dass Gefäss, in welchem die Reaktion ausgeführt wurde, befand sich in einer Mischung von Kohlensäureschnee und Äther und war mit einem Weingeist-Thermometer versehen. Die Reaktion verlief ganz in der von Fleck geschilderten Form. Die Temperatur stieg ganz bedeutend und erreichte sogar + 10° C. Nachdem das Gefäss noch einige Zeit in der Kältemischung verblieben war, wurde es herausgenommen und dann noch einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Auch hier blieb, genau wie Fleck beschreibt, eine dicke schwarze Substanz zurück, welche destilliert wurde und durch Umkristallisieren rein erhalten wurde. Die Ausbeute an reinem Triphenylmethan betrug circa 3 gr., während

die Theorie etwas über 7 gr. verlangt. Eine wesentliche Änderung der Umsetzung war hier also nicht zu konstatieren.

Nachdem auch hier der erwartete Erfolg ausgeblieben war, wurde nun zu den höheren Magnesiumalkylen übergegangen.

Darstellung des ortho-Magnesiumditolyls.

Behufs Herstellung der notwendigen Quecksilber-Verbindung folgte ich im Allgemeinen den Vorschriften von Michaelis [1]) und Gentzken. Vollkommen reines Ortho-Bromtoluol, mittelst der Sandmeyer'schen Reaktion aus o.-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom erhalten, wurde mit dem gleichen Volum Xylol, der doppelten als berechneten Menge 4% Natriumamalgams und etwas Essigäther 24 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Alsdann wurde das noch flüssige Natriumamalgam von den anderen Bestandteilen abgegossen, dem Reaktionsprodukt Wasser zugegeben und durch einen eingeleiteten Dampfstrom schwach erwärmt. Es bildeten sich so zwei Schichten, deren untere das bei der Reaktion ausgeschiedene Natriumbromid, deren obere die Quecksilber-Verbindung gelöst enthält. Beim Eindunsten der Xylollösung schied sich das Ortho-Quecksilberditolyl kristallinisch ab und wurde durch einmaliges Umkristallisieren genügend rein erhalten. 100 gr O.-Bromtoluol lieferten circa 25 gr. Quecksilber-Verbindung.

10 gr. dieses Quecksilberditolyls wurden, wie das Quecksilberphenyl, bei Darstellung der betreffenden Magnesium-Verbindung, in einer luftleeren Röhre mit Mag-

1) Berichte 15, 185.

nesium-Feilspähnen und etwas Essigäther im Lothar Meyer'schen Luftbad erwärmt. Schon bei 140—150° trat die Reaktion ein. Das Resultat derselben war eine vollständige Umsetzung des O.-Quecksilberditolyls zu einer voluminösen, ganz gleichförmigen, schwach gelb gefärbten Masse, welche das Volum der angewandten Quecksilber-Verbindung 3—4mal übertraf. Das so erhaltene Produkt entzündete sich von selbst an der Luft. Mit Benzol bedeckt zog es die Feuchtigkeit der Luft an; es war leicht löslich in Äther-Benzol. Behufs Reinigung wurde die luftleere Röhre unter Benzol geöffnet und mit dem eingedrungenen Benzol im Wasserbade erwärmt. Hierdurch wurde noch beigemengte Quecksilber-Verbindung aufgelöst. Das Benzol wurde nun durch einen Stickstoffstrom abgedrückt und die Äther-Benzolmischung zugefügt. Wurde die auf diesen Zusatz entstehende klare Lösung im Stickstoffstrome verdunstet, so hinterblieb ein leichter weisser Rückstand, welcher alle Eigenschaften der ursprünglichen Substanz aufwies.

Eine Analyse ergab Folgendes:

Angewandte Substanz = 0,3132 gr.
Gewicht des $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,1847 gr.

Berechnet für $Mg (C_7 H_7)_2$:	Gefunden:
11,65% Mg	12,64% Mg.

Ortho-Magnesiumditolyl und Wasser.

Ein luftleeres Rohr mit 5 gr. gereinigtem, von Äther, Benzol etc. durch anhaltendes Erwärmen befreitem O.-Magnesiumditolyl wurde unter wasserfreiem Äther geöffnet und aus dem Rohre herausgespült. In diesen Äther wurden nun unter Durchleiten eines Stickstoffstromes langsam kleine Eisstückchen hinein geworfen.

Es trat eine nicht zu lebhafte Reaktion ein, bei welcher sich ein graugelber Niederschlag bildete. Derselbe wurde abfiltriert und als Magnesiumhydroxyd erkannt. Die ätherische Lösung wurde so lange unter gelinder Abkühlung stehen gelassen, bis sämtlicher Äther abgedunstet war. Es blieb hiebei eine gewisse Quantität einer Flüssigkeit zurück, welche schwach gelb gefärbt war und auffallenden Toluolgeruch besass.

Dieselbe wurde fraktioniert und ging bei 110° über. Behufs weiterer Identificierung wurde das Destillat mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt und so ein Gemisch von ortho- und para-Nitrotoluol erhalten. Das Gemisch hatte den Siedepunkt 231°.

Ortho-Magnesiumditolyl und Wasser setzen sich deshalb nach folgender Gleichung um:

$$Mg\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix} + 2\,H_2O = Mg\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,C_6H_5CH_3.$$

Darstellung des para-Magnesiumditolyls.

Zur Darstellung dieser Verbindung war eine grössere Menge para-Quecksilberditolyl nötig. Ich gewann dasselbe nach der von Dreher und Otto[1]) angegebenen Methode unter Anwendung von 3% Natriumamalgam. Behufs Isolierung der Verbindung goss ich das nun flüssige Natriumamalgam von dem übrigen, vollständig erkalteten Kolbeninhalt ab und kochte letzteren behufs Befreiung von Xylol, Essigäther und verschmierten Produkten mit Alkohol aus. Dann wurde mit destilliertem Wasser das gebildete Bromnatrium weggewaschen und so die Quecksilberverbindung in nahezu reinem Zustande erhalten. Behufs völliger Reinigung wurde dieselbe im

1 Annalen 154, 171.

Soxleth'schen Extraktionsapparat mit Schwefelkohlenstoff, in welchem sie leicht löslich ist, extrahiert.

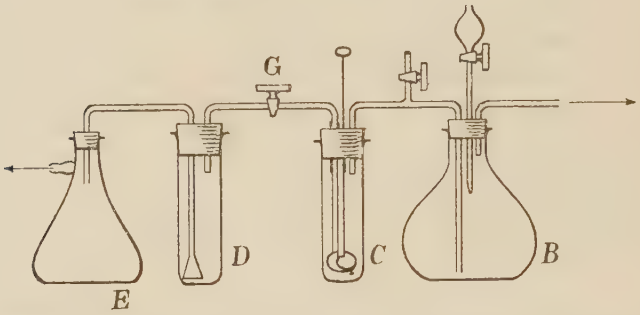
100 gr para-Bromtoluol lieferten auf diese Art 45 bis 50 gr para-Quecksilberditolyl. Dieses Quecksilberditolyl wurde behufs Darstellung der Magnesiumverbindung wie alle anderen Quecksilberverbindungen im luftleeren Rohre mit der berechneten Menge Magnesium und etwas Essigäther erhitzt. Bei den anfänglichen, diesbezüglichen Versuchen, konnte jedoch nie eine Bildung von para-Magnesiumditolyl erreicht werden, wohl aber Zersetzungen zu p.-Ditolyl unter Abscheidung von Kohle. Der Grund hierfür wurde in der nicht geeigneten Beschaffenheit der Magnesiumfeilspähne gefunden. Es waren nämlich anfangs käufliche Magnesiumfeilspähne verwendet worden, während, wie es sich später herausstellte, nur ganz frisch gefeilte mit keiner Oxydschicht behaftete Metallteilchen im Stande sind, die Umsetzung herbeizuführen. Aber auch unter Zuhilfenahme dieser frisch gefeilten Spähne ging der Reaktionsprocess sehr schwer durch langanhaltendes intensives Erhitzen vor sich. Als geeignetste Umsetzungstemperatur fand ich die von 200° C.

Der Schmelzpunkt der Quecksilberverbindung liegt bei 238°. Der Austausch geschieht hier also 38° unterhalb des Schmelzpunktes, während alle anderen Quecksilberverbindungen, wie das Quecksilberphenyl, das O.-Tolyl und das später abzuhandelnde meta-Quecksilberditolyl, stets über die betreffenden Schmelzpunkte erhitzt werden mussten.

Das para-Magnesiumditolyl bildet eine graugelb gefärbte, pulverige, voluminöse, an der Luft selbstentzündliche Masse, welche mit Benzol bedeckt der Luft die Feuchtigkeit entzieht und in Ätherbenzol zum Unterschiede von anderen Magnesiumverbindungen bedeutend

weniger löslich ist. Dieses Lösungsmittel konnte in Folge dessen auch nicht zur Reinigung verwendet werden.

Behufs Herstellung einer analysenreinen Substanz verfuhr ich folgendermassen:



Eine Flasche *B* ist einerseits mit einem Trockenapparat für Gase, anderseits mit dem Gefässe *C* verbunden. Letzteres ist zur Aufnahme der unreinen Magnesiumverbindung bestimmt. Durch den Trockenapparat kann aus einem Gasometer reiner Stickstoff in den übrigen Teil des Apparates eingeleitet werden.

Das Gefäss *C* steht mit *D* durch eine heberförmige Röhre in Verbindung, welche 2 ungleiche Schenkel hat und durch einen Hahn abgesperrt werden kann. Das Verbindungsstück zwischen *D* und *E* ist beweglich aber luftdicht angesetzt und trägt am einen Ende eine trichterförmige Erweiterung, welche mit Filtrierpapier und Leinwand überzogen ist. Die Flasche *E* hat den Zweck, das Filtrat zu sammeln und steht mit einer Luftpumpe in Verbindung. Indem man eine leere Röhre statt *C* anbringt, wird der ganze Apparat zuerst mit Stickstoff angefüllt. *G* wird dann geschlossen und die leere Röhre bei *C* durch das Gefäss mit dem rohen Magnesiumditolyl, welches mit Benzol übergossen ist, ersetzt. Vermittelst des Scheidetrichters wird heisses luftfreies Benzol in *B*

eingefüllt. Die Röhre in *C* wird so weit eingesenkt, dass sich die Öffnung gerade über dem sich bei vorsichtigem Rühren zuerst absetzenden Amalgame befindet. Die bewegliche Röhre in *D* wird in die Höhe geschoben und *D* und *E* ausgepumpt. Nachdem das rohe Magnesiumditolyl mit Benzol ausgekocht ist, lässt man den Stickstoff in *B* eintreten und öffnet *G*. Das Gas tritt aus *B* nach *C* und schlemmt die aufgerührten Partikelchen Magnesiumditolyl von dem Amalgame weg nach *D* hinüber. Man schiebt dann das am beweglichen Rohr befindliche Filter in die Flüssigkeit hinein und saugt das Benzol, welches sämtliche Verunreinigungen gelöst enthält, nach F ab. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis die Waschflüssigkeit keinen fremden Körper mehr aufweist.

Eine Analyse des p.-Magnesiumditolyls ergab Folgendes.

Angewandte Substanz = 1,8015 gr.
Gewicht des $Mg_2 P_2 O_7$ = 1,0655 gr.

Berechnet für $Mg (C_7 H_7)_2$:	Gefunden:
11,65%.	12,66%.

Die etwas grosse Abweichung ist dem umständlichen Verfahren der Reingewinnung und der äusserst leichten Zersetzbarkeit der Substanz zuzuschreiben.

p.-Magnesiumditolyl und Wasser.

Der Versuch erfolgte ganz genau nach dem bei dem ortho-Magnesiumditolyl beschriebenen Verfahren. Angewandt wurden 7,5 gr Substanz. Das Ergebnis der Reaktion wurde destilliert und das über 100° übergehende besonders aufgefangen. Es ergab sich hierbei wiederum eine Flüssigkeit mit Toluolgeruch, welche durch Nitrieren

als Solches bestimmt wurde. Wasser zersetzt daher das Magnesiumditolyl nach der üblichen Gleichung:

$$Mg\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix} + 2\,H_2O = Mg\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + (C_7H_8)_2.$$

p.-Magnesiumditolyl und Jodbenzol.

Dieser Versuch war deshalb nicht mit der Phenylverbindung ausgeführt worden, weil bei einer eventuellen Reaktion Diphenyl hätte entstehen müssen und hierdurch der Verlauf der Reaktion nicht mit Bestimmtheit zu verfolgen gewesen wäre. Zu 7,5 gr gereinigtem, unter Benzol befindlichem p.-Magnesiumditolyl wurde die berechnete Menge Jodbenzol in der Kälte hinzugefügt. Da hierbei keinerlei Einwirkung zu beobachten war, wurde die ganze Mischung in ein luftleeres Rohr eingeschmolzen und zunächst 1 Tag lang auf 120° erhitzt. Da auch bei dieser Temperatur keine sichtbare Eiwirkung eingetreten war, wurde weiter erhitzt und zuletzt das Rohr während 3 Tagen auf 250° erhitzt. Eine Umsetzung war auch auf diese Art nicht zu erzielen.

Die so überaus reaktionsfähigen Magnesiumalkyle sind daher nicht im Stande, das Jod im Jodbenzol zu eliminieren. Wiederum ein Beweis, wie fest dieses Jodatom gebunden sein muss.

Darstellung des meta-Quecksilberditolyls.

In der mir zugänglichen Litteratur, war eine Angabe über das meta-Quecksilberditolyl nicht zu finden. Ich versuchte deshalb, dasselbe darzustellen.

Zunächst war die Beschaffung einer grösseren Quantität meta-Bromtoluol erforderlich. Ich gewann dasselbe

unter Anwendung einer Combination der vorhandenen Angaben;

300 gr para-Toluidin wurden auf gewöhnliche Weise mit Eisessig acetyliert und das erhaltene Acettoluid aus Alkohol umkristallisiert. Dieses wurde in 2 Liter Eisessig gelöst und ein geringer Überschuss der berechneten Menge Brom (1 Molekül) zugefügt; das Bromprodukt mit Wasser ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das erhaltene schneeweisse meta-Brom para-Acettoluid wurde hierauf durch Eintragen in die 5—6fache Menge heisser Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt und dieses mit conc.-Sodalösung verseift. Die hierbei abgeschiedene Base wurde zunächst im Vacuum destilliert und dann in Portionen von 100 gr in das schwefelsaure Salz übergeführt. Jede dieser Portionen wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert und das Diazoprodukt in die 15—16fache Menge absoluten, siedenden Alkohol eingetragen. Nachdem noch eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wurde der Alkohol abdestilliert und zur Zersetzung einer neuen Portion des Diazokörpers benutzt. Der bei der letzten Fraktion abdestillierte Alkohol enthielt fast die ganze Menge des entstandenen m.-Bromtoluols in Lösung, welches sich auf Zusatz von Wasser nahezu rein ausschied. Die Destillationsrückstände wurden mit Wasser zersetzt und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die ganze Menge des erhaltenen m.-Bromtoluols wurde hierauf zur Befreiung von etwa gebildetem Bromkresol mit Natronlauge geschüttelt, fraktioniert und so völlig rein erhalten. 300 gr para-Toluidin gaben 290 gr meta-Brom para-Toluidin, diese 130 gr meta-Bromtoluol.

Je 50 gr dieses Bromtoluols erhitzte ich mit 40 gr Xylol, 5 gr Essigäther und 600 gr eines 2,5% Natrium-

amalgams 24 Stunden am Rückflusskühler. Schon nach Verlauf einiger Stunden war die Reaktion eingetreten und die Ausscheidung von Bromnatrium bemerkbar. Bei der Reindarstellung des meta-Quecksilberditolyls befolgte ich die bei der ortho-Verbindung angegebene Vorschrift.

Aus 100 gr Bromtoluol erhielt ich 25 gr Quecksilberditolyl.

Die durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigte Substanz, gab bei einer Analyse folgendes Resultat:

Quecksilberbestimmung:

Die Substanz wurde im Rohre mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen, die Salpetersäure abgeraucht und das Quecksilber als Sulfid bestimmt.

0,3075 gr Substanz gaben 0,1967 gr Hg S entsprechend 0,1679 gr Quecksilber.

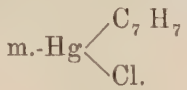
Berechnet für $Hg\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}$ Gefunden:

54,97% Hg 54,60% Hg.

Das meta-Quecksilberditolyl bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 102—103° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Concentrierte Säuren zersetzen das m.-Quecksilberditolyl, besonders beim Erwärmen zu Toluol, resp. Substitutionsproduktes desselben und zu den betreffenden Quecksilbersalzen.

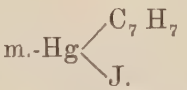
Meta-Quecksilbertolylchlorid.



Das m.-Quecksilbertolylchlorid entsteht beim Kochen von m.-Quecksilberditolyl mit Quecksilberchlorid und Alkohol. Es scheidet sich in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 159—160° aus. Dieses meta-Quecksilbertolylchlorid ist mit dem von Michaelis und Genzken[1]) dargestellten identisch.

Dieselben erhielten es durch Erhitzen des meta-Tritolylquecksilberstibinchlorides mit Alkohol ebenfalls in Form von bei 159° schmelzenden verfilzten Nadeln.

Meta-Quecksilbertolyljodid.

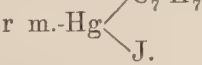


Das m.-Quecksilbertolyljodid entsteht beim Behandeln von m.-Quecksilberditolyl mit Jod oder mit Quecksilberjodid in alkoholischer Lösung, aus welcher es sich beim Erkalten ausscheidet.

Das m.-Quecksilbertolyljodid bildet perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform, CS_2 Schmelzpunkt 146° C.

Analyse:

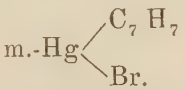
Angewandt = 0,4323 gr
Gewicht des Hg S = 0,2389 gr

Berechnet für  Gefunden:

47,91% Hg 47,57% Hg.

1) Annalen 242, 185.

Meta-Quecksilbertolylbromid.



Das Bromid entsteht analog den vorigen aus Quecksilbertolyl und Quecksilberbromid oder Brom. Es bildet flache Nädelchen, welche schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol sind. Schmelzpunkt 169°.

Eine Analyse ergab:

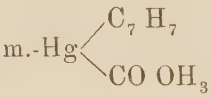
Angewandt = 0,4700 gr Hg $C_7 H_7$ Br

Gewicht des Hg S = 0,2944 gr

Berechnet für m.-Hg($C_7 H_7$)(Br) Gefunden:

53,90% Hg 54,17% Hg.

m.-Quecksilbertolylacetat.



Das Acetat entsteht durch Erhitzen der Quecksilberverbindung mit Eisessig und darauf folgendem Ausfällen mit Wasser und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Es bildet matte, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 76°. Sie sind in allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

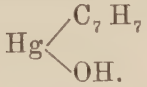
Angewandt = 0,3615 gr

Gewicht des Hg S = 0,2532 gr

Berechnet für m.-Hg($C_7 H_7$)(CO CH_3) Gefunden:

59,91% Hg 60,21% Hg.

Meta-Quecksilbertolyloxydhydrat.

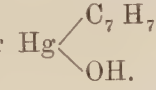


Es entsteht durch Kochen von Quecksilberditolyl mit $KMnO_4$ und Alkohol. Es bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 96° und ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

Angewandt = 0,3824 gr Hg (C_7H_7) OH.

Gewicht des Hg S = 0,2902 gr

Berechnet für  Gefunden:

64,99% 65,43% Hg.

Meta-Magnesiumditolyl.

Dasselbe wurde aus der Quecksilberverbindung durch Erhitzen mit metallischem Magnesium auf 160° erhalten. Es ist seinen Isomeren sehr ähnlich und bildet ein bräunlich gefärbtes, leichtes, an der Luft sehr leicht zersetzliches Pulver. Zum Unterschiede von allen anderen Magnesiumverbindungen ist das meta-Magnesiumditolyl etwas in Benzol löslich. Die Reindarstellung ist durch diesen Umstand noch bedeutend erschwert.

Das einzige Mittel eine zu Analysen einigermassen geeignete Substanz zu erhalten, besteht darin, dass man das Gemenge von Magnesium und Quecksilberditolyl im Vacuum auf höhere Temperatur erhitzt, wodurch die Hg-Verbindung zersetzt wird, während die Magnesiumverbindung unverändert zurückbleibt.

Analyse:

Angewandt = 0,3289 gr Mg $(C_7 H_7)_2$

Erhalten $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,2033 gr

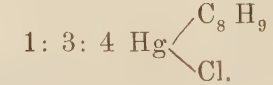
Berechnet:	Gefunden:
11,65% Mg	12,88% Mg.

Die Differenz ist den oben geschilderten Umständen zuzuschreiben.

Darstellung des Meta-Magnesiumdixylys.

Die zu den Versuchen erforderliche Quecksilberverbindung ist von Weller[1]) dargestellt worden, jedoch ohne Darstellung der Derivate. Bezüglich der Quecksilberverbindung fand ich die Angaben Wellers bestätigt. Die Halogenderivate derselben entstehen aus der Quecksilberverbindung durch Erhitzen mit den Halogenverbindungen des Quecksilbers in alkoholischer Lösung oder durch Einwirkung der freien Halogene.

Meta-Quecksilberxylylchlorid.



Dasselbe bildet Nädelchen vom Schmelzpunkt 149° C. Es ist unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Analyse:

Angewandt = 0,5218 gr

Gefunden Ag Cl = 0,2162 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
10,4% Cl	10,16% Cl.

1) Berichte. 20, 1719.

Meta-Quecksilberxylyljodid.

$$1:3:4\ Hg\begin{cases} C_8H_9 \\ J. \end{cases}$$

Schwach gelblich gefärbte Blättchen. Unlöslich in Alkohol, leicht in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt 163° C.

Analyse:

Angewandt = 0,3284 gr
Erhalten HgS = 0,1785 gr

Berechnet:	Gefunden:
46,3% Hg	46,68% Hg.

M.-Quecksilberxylylbromid.

$$1:3:4\ Hg\begin{cases} C_8H_9 \\ Br. \end{cases}$$

Flache Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Benzol, Chloroform CS_2. Schmelzpunkt 172°.

Analyse:

Angewandt = 0,2762 gr
Erhalten HgS = 0,1674 gr

Berechnet:	Gefunden:
51,94% Hg	52,26% Hg.

Meta-Quecksilberxylylacetat.

$$1:3:4\ Hg\begin{cases} C_8H_9 \\ CO.CH_3. \end{cases}$$

Das Acetat entsteht durch Erhitzen der Quecksilber-

verbindung mit Eisessig. Blättchen vom Schmelzpunkt 122° C. In allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

Angewandt = 0,1968 gr
Erhalten HgS = 0,1306 gr

Berechnet:	Gefunden:
57,47% Hg	57,22% Hg.

Meta-Magnesiumdixylyl.

$$1:3:4:Mg\begin{cases} C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2. \end{cases}$$

Dasselbe entsteht aus der Quecksilberverbindung durch Erhitzen auf 180° C. Es ist der Phenyl, ortho- und para-Ditolylverbindung vollkommen analog; also ein selbstentzündlicher, graugelber, voluminöser Körper, welcher in Äther-Benzol zu gleichen Teilen leicht löslich ist. Die betreffende Quecksilberverbindung, welche den ziemlich hohen Schmelzpunkt 222° besitzt, reagiert jedoch verhältnismäsig schwer und unterhalb des Schmelzpunktes.

Infolge dieser Übereinstimmung mit den anderen Magnesiumalkylen wurde mit der Xylylverbindung eine Analyse nicht ausgeführt.

Versuch zur Darstellung des Magnesiumdinaphtyls.

Die betreffende Quecksilberverbindung wurde von der chemischen Fabrik E. Merk-Darmstadt bezogen. Die Versuche ein α-Magnesiumdinaphtyl zu erhalten, verliefen resultatlos und scheiterten wahrscheinlich an dem überaus hohen Schmelzpunkte der Quecksilberverbindung. Die mit der α-Quecksilberverbindung und mit Magnesium beschickten Röhren wurden mit und ohne Essigäther teils unter, teils über den Schmelzpunkt erhitzt. Es war

jedoch hierbei entweder gar keine Umsetzung oder nur vollständige Zersetzung zu erzielen.

Schlussbetrachtung.

Die grossen Hoffnungen, die anfangs in die Magnesiumalkyle, in Folge ihrer Reaktionsfähigkeit gesetzt wurden, sind leider nicht erfüllt worden. Schon Waga, welcher bei seinen Umsetzungen, mit einer einzigen Ausnahme, nur bekannte Körper darstellen wollte, hat festgestellt, dass die Magnesiumalkyle zu Umsetzungen nicht besonders geeignet sind, indem auch bei ihm die Letzteren grösstenteils negativ verlaufen sind. In erhöhtem Masse muss ich die früher geschilderten Übelstände des Magnesiumdiphenyls bei meinen Versuchen, welche behufs Darstellung neuer Körper unternommen worden waren, betonen.

Interessant jedoch ist die Reaktion mit Quecksilberäthylchlorid, durch welche abermals die Vermutung nahe gelegt ist, dass Quecksilberverbindungen mit gemischten Radikalen nicht existenzfähig sind.

Bezüglich der Darstellung der homologen Magnesiumalkyle hat sich ergeben, dass die Umsetzungsfähigkeit der Quecksilberverbindungen zu Magnesiumalkylen mit steigendem Schmelzpunkte abnimmt. Am glattesten und reinlichsten setzten sich das o.-Tolyl (Schmelzpunkt 108°) und das Phenyl (Schmelzpunkt 120°) bei verhältnismässig niederen Temperaturen um. Dann folgen, mit steigendem Schmelzpunkt immer schwerer umsetzbar die meta-Xylyl-(Schmelzpunkt 222) und die para-Tolylverbindung (Schmelzpunkt 228°). Die Magnesiumverbindung des α-Naphtyls, dessen Quecksilberverbindung den höchsten Schmelzpunkt von 260° besitzt, konnte trotz vielfacher, auf

verschiedene Weise angestellter Versuche nicht erhalten werden.

Wenn auch nach all dem vorher Beschriebenen an eine praktische Verwendung der Magnesiumalkyle zur Zeit nicht zu denken ist, so haben dieselben doch hohen theoretischen Wert. Die nun ziemlich ausgearbeitete Körperklasse nimmt in der organischen Chemie eine Sonderstellung ein und ist in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit und ihrer sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, von allen anderen metallorganischen Verbindungen scharf unterschieden.